

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283668

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/02

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 10-083778

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI MASATOSHI

(54) LITHIUM ION BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the generation of gas in a battery and to minimize the expansion of the battery by using mixed lithium salt of lithium salt and LiPF₆ as the solute of an electrolyte, and specifying the ratio of LiPF₆.

SOLUTION: An exterior body made of metal aluminum or an aluminum alloy and having the thickness of 0.4 mm or below is provided. A positive electrode using a lithium-containing composite oxide (LiCoO₂ or the like) as a positive electrode material, a negative electrode using a carbon material (graphite) having the (d) value (d₀₀₂) of 3.40 Å or below on the lattice plane (002) as a negative electrode material, and an electrolyte made of a solvent and a solute are stored in the exterior body to form a lithium ion battery. Mixed lithium salt of the lithium salt [LiN(C₂F₅SO₂)₂] expressed by formula LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂ and LiPF₆ is used for the solute of the electrolyte, where (n) is an integer of 2 or above, and the ratio of LiPF₆ in the mixed lithium salt is set to 20 mole % or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283668

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
|----------------------------|------|------------|---|
| H01M 10/40 | | H01M 10/40 | A |
| 2/02 | | 2/02 | A |
| 4/02 | | 4/02 | D |
| 4/58 | | 4/58 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|--------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-83778 | (71) 出願人 | 000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 |
| (22) 出願日 | 平成10年(1998) 3 月30日 | (72) 発明者 | 高橋 昌利 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 大前 要 |

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】 電池の軽量化を図りつつ、電池内部でガスが発生するのを抑制することにより、電池の膨らみを最小限に抑えることができるリチウムイオン電池の提供を目的とする。

【解決手段】 厚みが 0.4 mm 以下の金属アルミニウム又はアルミニウム合金から成る外装体を有し、この外装体内に、リチウム含有複合酸化物を正極材料とする正極と、格子面 (002) 面における d 値 (d_{002}) が 3.40 Å 以下の炭素材料を負極材料とする負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とが収納されたリチウムイオン電池において、上記電解液の溶質として、下記化 1 に示すリチウム塩と LiPF₆ との混合リチウム塩が用いられると共に、この混合リチウム塩における LiPF₆ の割合が 20 モル% 以下に規制されることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 厚みが 0. 4 mm 以下の金属アルミニウム又はアルミニウム合金から成る外装体を有し、この外装体内に、リチウム含有複合酸化物を正極材料とする正極と、格子面 (0 0 2) 面における d 値 (d_{002}) が 3. 4 0 Å 以下の炭素材料を負極材料とする負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とが収納されたリチウムイオン電池において、

上記電解液の溶質として、下記化 1 に示すリチウム塩と LiPF₆ との混合リチウム塩が用いられると共に、この混合リチウム塩における LiPF₆ の割合が 2 0 モル % 以下に規制されることを特徴とするリチウムイオン電池。

【化 1】



【請求項 2】 上記炭素材料が黒鉛である、請求項 1 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 3】 上記化 1 に示すリチウム塩中の n が 2 である、請求項 1 又は 2 記載のリチウムイオン電池。

【請求項 4】 上記外装体の厚みが 0. 2 ~ 0. 3 mm である、請求項 1、2 又は 3 記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、厚みが 0. 4 mm 以下の金属アルミニウム又はアルミニウム合金から成る外装体を有し、この外装体内に、リチウム含有複合酸化物を正極材料とする正極と、格子面 (0 0 2) 面における d 値 (d_{002}) が 3. 4 0 Å 以下の炭素材料を負極材料とする負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とが収納されたリチウムイオン電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来、リチウムイオン電池の外装体としては、鉄、ステンレスから成るものが用いられていたが、このような外装体を用いた電池では、鉄等の比重が大きいことに起因して、電池重量が増大するという課題を有していた。そこで、外装体金属にアルミニウム又はアルミニウム合金（これらを総称して、アルミニウム材料という）を用いることにより、電池の軽量化を達成し、これによって電池の重量エネルギー密度の増大を図るようなリチウムイオン電池が提案されている。

【0 0 0 3】 ここで、上記リチウムイオン電池の電解液の溶質（リチウム塩）としては、一般的に LiPF₆ が用いられるが、この LiPF₆ は負極材料である炭素材料と反応してガスが発生し易く、特に、電池の高容量化を図るべく負極材料として格子面 (0 0 2) 面における d 値 (d_{002}) が 3. 4 0 Å 以下の炭素材料（結晶性が高い、すなわち黒鉛化度が大きい炭素材料）を用いた場

合にはガスが多量に発生する。この場合、外装体として鉄、ステンレスを用いた場合には、これら金属は強度が大きいので、電池の膨れという課題は余り生じないが、外装体として上記鉄等と同程度の厚み (0. 4 mm 以下) を有するアルミニウム材料を用いた場合には、アルミニウム材料は強度が小さいということに起因して、電池の膨れという課題を生じる。この場合、アルミニウム材料の厚みを大きくすることにより外装体の強度を大きくするようなことも考えられるが、これでは、電池の軽量化を達成することができない。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、電池の軽量化を図りつつ、電池内部でガスが発生するのを抑制することにより、電池の膨らみを最小限に抑えることができるリチウムイオン電池の提供を目的とする。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項 1 記載の発明は、厚みが 0. 4 mm 以下の金属アルミニウム又はアルミニウム合金から成る外装体を有し、この外装体内に、リチウム含有複合酸化物を正極材料とする正極と、格子面 (0 0 2) 面における d 値 (d_{002}) が 3. 4 0 Å 以下の炭素材料を負極材料とする負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とが収納されたリチウムイオン電池において、上記電解液の溶質として、下記化 2 に示すリチウム塩と LiPF₆ との混合リチウム塩が用いられると共に、この混合リチウム塩における LiPF₆ の割合が 2 0 モル % 以下に規制されることを特徴とする。

【0 0 0 6】

【化 2】



【0 0 0 7】 上記化 2 に示すリチウム塩は、格子面 (0 0 2) 面における d 値 (d_{002}) が 3. 4 0 Å 以下の炭素材料と反応し難いので、このようなリチウム塩を用いた電池では、電池内でのガス発生が大幅に低減する。但し、上記化 2 に示すリチウム塩を単独で用いると電池容量が小さくなるので、LiPF₆ と混合して用いる必要がある。その一方、LiPF₆ の量が余り多くなると電池内でのガス発生という問題が生じるので、混合リチウム塩における LiPF₆ の割合は 2 0 モル % 以下に規制する必要がある。

【0 0 0 8】 尚、上記化 1 に示すリチウム塩中の n を 2 以上に規制するのは、n が 1 である場合には、アルミニウムの腐食という問題が生じるからである。また、外装体金属にアルミニウム合金を用いる場合には、電池の軽量化という観点より、アルミニウムの含有率が 9 0 % 以上（アルミニウム合金の比重が 3 以下）のものをを用いるのが望ましい。

【0009】また、請求項2記載の発明は請求項1記載の発明において、上記炭素材料が黒鉛であることを特徴とする。このように、炭素材料として黒鉛を用いた場合には、黒鉛は結晶性が高いということに起因して、電池の高容量化を達成することができる。

【0010】また、請求項3記載の発明は請求項1又は2記載の発明において、上記化2に示すリチウム塩中のnが2であることを特徴とする。実験により、化2に示すリチウム塩中のnが3以上になると、電解液の導電性が低下するという問題がある一方、上述の如くnが1で

ある場合にはアルミニウムの腐食という問題が生じるので、化2に示すリチウム塩中のnは2であることが望ましい。

【0011】また、請求項4記載の発明は請求項1、2又は3記載の発明において、上記外装缶の厚みが0.2～0.3mmであることを特徴とする。このように、外装缶の厚みを極めて小さくすると、電池の軽量化という目的が十分達成される一方、上記の如くガス発生という課題は十分に解決されるので、外装缶の厚みを極めて小さくしても電池の膨れという問題は生じない。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、以下に説明する。

【0013】本発明の角型電池は、 LiCoO_2 から成る正極と、黒鉛〔格子面(002)面におけるd値(d_{002})が3.35Å〕から成る負極と、これら両電極を離間するセパレータとから成る発電要素を有しており、この発電要素は、有底筒状の外装缶(A13003から成り、厚さは0.2mm)内に配置されている。この外装缶内には、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)とが体積比で30:70の割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 が0.1M(モル/リットル)の割合で、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が0.9M(モル/リットル)の割合で各々溶解された電解液が注入されている。

【0014】また、上記正極は正極集電タブを介して正極端子に、また上記負極は負極集電タブを介して負極端子にそれぞれ接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。尚、この角型電池の大きさは、幅が30.0mm、厚みが6.0mm、高さが48.0mm、となるように構成されている。

【0015】ここで、上記構造の電池を、以下のようにして作製した。まず、正極活物質としての LiCoO_2 を90重量%と、導電剤としてのカーボンブラックを5重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量%と、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合して正極用スラリーを調製した後、この正極用スラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔(厚さ:20μm)の両面に塗布した。その後、溶剤

を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、所定の幅及び長さになるように切断して、正極を作成した。

【0016】これと並行して、負極活物質としての黒鉛粉末を95重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量%と、溶剤としてのNMP溶液とを混合して負極用スラリーを調製した後、この負極用スラリーを負極集電体としての銅箔(厚さ:16μm)の両面に塗布した。その後、溶剤を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、所定の幅及び長さになるように切断して、負極を作成した。次に、正負極をセパレータを介して配置して発電要素を作製した後、これを外装缶内に挿入し、更にこの外装缶内に、ECとMECとが体積比で30:70の割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 が0.1M(モル/リットル)の割合で、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が0.9M(モル/リットル)の割合で各々溶解された電解液を注入することにより、電池を作製した。

【0017】尚、正極材料としては上記 LiCoO_2 の他、例えば、 LiNiO_2 、 LiMnO_4 、或いはこれらの複合体等が好適に用いられ、また負極材料としては天然黒鉛、人造黒鉛等が好適に用いられる。

【0018】

【実施例】〔実施例1〕実施例1としては上記発明の実施の形態に示す電池を用いた。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

【0019】〔実施例2〕電解液の溶質として、0.2Mの LiPF_6 と0.8Mの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とを用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A2と称する。

【0020】〔実施例3〕電解液の溶質として、0.05Mの LiPF_6 と0.95Mの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とを用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A3と称する。

【0021】〔実施例4〕電解液の溶質として、0.1Mの LiPF_6 と0.9Mの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とを用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A4と称する。

【0022】〔実施例5〕電解液の溶質として、0.1Mの LiPF_6 と0.9Mの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ とを用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A5と称する。

【0023】〔比較例1〕電解液の溶質として、1Mの LiPF_6 を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X1と称する。

【0024】〔比較例2〕電解液の溶質として、0.5 Mの LiPF_6 と0.5 Mの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ とを用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X2と称する。

【0025】〔予備実験1〕外装缶の材料及び厚みを変

化させて電池を作製し、電解液の注液後の厚みに対する電池充電後の電池厚みの増加量を調べたので、その結果を表1に示す。尚、充電条件は、電流1Cで電池電圧4.1Vまで充電するという条件である。

【0026】

【表1】

| 試料の種類 | 正極 | 負極 | 電解液 | | 外装缶 (厚み) | 電池厚みの 増加量 (mm) |
|-------|------------------|--------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| | | | 溶媒 | 溶質 | | |
| 試料a | LiCoO_2 | 黒鉛 $d_{002}=3.35\text{\AA}$ | EC:MBC 30:70 | 1.0M LiPF_6 | Fe (0.2mm) | 0.03 |
| 試料b | " | " | " | " | Al3003 (0.5mm) | 0.03 |
| 試料c | " | " | " | " | Al3003 (0.4mm) | 0.15 |
| 試料d | " | " | " | " | Al3003 (0.2mm) | 0.30 |

【0027】上記表1から明らかなように、外装缶が鉄であれば厚みが0.2mmであっても電池厚みの増加は殆どなく、また外装缶がアルミニウム材料であっても厚みが0.5mmであれば電池厚みの増加は殆どない。これに対して、外装缶がアルミニウム材料でしかも厚みが0.4mm又は0.2mmであれば電池厚みが増加し、特に厚みが0.2mmであれば大幅に増加していることが認められる。但し、外装缶が鉄から構成されていたり、外装缶がアルミニウム材料であっても厚みが大きけ

れば、電池の軽量化を図ることができない。したがって、外装缶としては厚みの小さなアルミニウム材料を用いるのが望ましい。

【0028】〔予備実験2〕負極材料を変化させて電池を作製した後、上記予備実験1と同様の条件で充電し、電解液の注液後の厚みに対する電池充電後の電池厚みの増加量を調べたので、その結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

| 試料の種類 | 正極 | 負極 | 電解液 | | 外装缶 (厚み) | 電池厚みの 増加量 (mm) |
|-------|------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| | | | 溶媒 | 溶質 | | |
| 試料d | LiCoO_2 | 黒鉛 $d_{002}=3.35\text{\AA}$ | EC:MBC 30:70 | 1.0M LiPF_6 | Al3003 (0.2mm) | 0.30 |
| 試料e | " | コークス $d_{002}=3.45\text{\AA}$ | " | " | " | 0.10 |

【0030】上記表2から明らかなように、負極材料がコークス〔d値(d_{002})が3.45 \AA]であれば電池厚みの増加は殆どないのに対して、負極材料が黒鉛〔d値(d_{002})が3.35 \AA]であれば電池厚みが増加していることが認められる。但し、負極材料としてコークスを用いた場合には、電池容量が低下するので、負極材料としては黒鉛を用いるのが望ましい。そこで、上記予備実験1及び2の結果を踏まえて、下記の本実験を行っ

た。

【0031】〔本実験〕上記本発明電池A1～A5及び比較電池X1、X2において、上記予備実験1と同様の条件で充電し、電解液の注液後の厚みに対する電池充電後の電池厚みの増加量を調べたので、その結果を表3に示す。

【0032】

【表3】

| 電池の種類 | 正極 | 負極 | 電解液 | | 外装缶 (厚み) | 電池厚み の増加量 (mm) |
|--------------|--------------------|----|-----------------|---|-------------------|----------------------|
| | | | 溶媒 | 溶質 | | |
| 本発明電池 A 1 | LiCoO ₂ | 黒鉛 | EC:MEC 30:70 | 0.1M LiPF ₆ 0.9M LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ | Al3003 (0.2mm) | 0.03 |
| 本発明電池 A 2 | " | " | " | 0.2M LiPF ₆ 0.8M LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ | " | 0.05 |
| 本発明電池 A 3 | " | " | " | 0.05M LiPF ₆ 0.95M LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ | " | 0.03 |
| 本発明電池 A 4 | " | " | " | 0.1M LiPF ₆ 0.9M LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ | " | 0.03 |
| 本発明電池 A 5 | " | " | " | 0.1M LiPF ₆ 0.9M LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ | " | 0.03 |
| 比較電池 X 1 | " | " | " | 1.0M LiPF ₆ | " | 0.30 |
| 比較電池 X 2 | " | " | " | 0.5M LiPF ₆ 0.5M LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ | " | 0.25 |

【0033】上記表3から明らかなように、比較電池X1、X2では電池厚みの増加量が0.25mm以上であるのに対して、本発明電池A1～A5では電池厚みの増加量が0.05mm以下と小さくなっていることが認められる。したがって、厚みが0.4mm以下（本発明電池A1～A5では0.2mm）のアルミニウム材料から成る外装体を有していても、電解液の溶質として、LiN(C₂F₅SO₂)₂等のリチウム塩とLiPF₆との混合リチウム塩が用いられ、且つこの混合リチウム塩におけるLiPF₆の割合が20モル%以下に規制され

ていれば、充電後の電池厚みの増加量が少なくなることがわかる。加えて、この場合、負極に黒鉛（d₀₀₂が3.35Å）を用いているので、電池容量の低下を招くこともない。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電池の軽量化を図りつつ、電池内部でガスが発生するのを抑制することにより、電池の膨らみを最小限に抑えることができるといった優れた効果を奏する。